

**Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines nahtlosen essbaren Celluloseschlauchs**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nahtlosen essbaren Celluloseschlauchs aus nicht-derivatisierter Cellulose, bei dem eine Lösung der nicht-derivatisierten Cellulose in tertiärem Amin-N-oxid, von Zusätzen und Wasser aus einer Ringdüse als Schlauch extrudiert und nach unten durch einen Luftspalt in ein Wasserbad geführt wird, um die Cellulose zu verfestigen und Amin-N-oxid aus der Cellulose austreten zu lassen, des weiteren der Celluloseschlauch aus dem Wasserbad herausgeführt wird, und eine Vorrichtung zur Herstellung eines derartigen Celluloseschlauchs.

Aus der EPA 0 899 076 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines nahtlosen Folienschlauchs auf Cellulosebasis durch Extrudieren einer wässrigen Cellulose-N-Methyl-Morpholin-N-oxid (NMMO)-Lösung durch eine Ringdüse in eine Spinnkufe bekannt, in der sich ein Spinnbad befindet. Zur Vermeidung von Verklebungen auf der Innenseite wird der Schlauch durch Aufrechterhalten eines Gasinnendrucks sowie durch Einleiten von Wasser in zylindrischer Form gehalten. Der Schlauch kann auf diese Weise nahe dem Boden des Spinnbadbehälters über eine Walze umgelenkt und nach oben abgezogen werden. Auf der Abzugswalze wird der Schlauch flachgelegt und einem Reinigungsprozess zugeführt. Dabei ist es erforderlich, das sich im Schlauchinneren ansammelnde Gemisch aus NMMO und Wasser zu entfernen. Dies geschieht durch Behandlung des Schlauchs mit wässrigen Bädern unterschiedlicher Temperatur und Zusammensetzung, mit denen der Schlauch im Gegenstromprinzip beaufschlagt wird. Am Ende einer Behandlungsstrecke ist die Innenseite des Schlauchs durch Difusionsprozesse von noch enthaltenen flüssigen Verunreinigungen befreit. Den Abschluss der Nassbehandlung bildet ein Tauchbad, das eine wässrige Lösung von Glycerin enthält. Durch geeignete Konzentration und Aufenthaltszeit wird der Schlauch gezielt plastifiziert, indem er einen bestimmten Glyceringehalt aufnimmt, wobei die exakte Einhaltung des Glyceringehaltes für die problemlose spätere Verarbeitung des Schlauchs wesentlich ist. Nach dem Verlassen der Plastifizierstufe hat sich im Allgemeinen im Schlauchinneren eine Mischung aus eingeschlepptem Wasser und Glycerin gebildet. Diese Mischung sammelt sich beim Abquetschen vor dem Trocknungsvorgang im Schlauchinneren an, wodurch der

Trocknungsprozess verzögert und die mechanischen Eigenschaften des Schlauchs im Hinblick auf Dehnbarkeit und Festigkeit nachteilig beeinflusst werden.

Aus der WO03/000060 A1 ist ein cellulosehaltiger ess- bzw. kaubarer Schlauch bekannt,  
5 der nach dem NMMO-Verfahren hergestellt ist. Dieser Schlauch enthält neben Cellulose noch mindestens ein gelöstes Protein sowie mindestens einen ungelösten Füllstoff. Zur Herstellung einer essbaren bzw. kaubaren Schlauchhülle werden die Cellulose und das gegebenenfalls vorvernetzte Protein in wässrigem NMNO gelöst, die Lösung mit einem Füllstoff vermischt und die dabei entstehende Suspension extrudiert. Die Suspension wird  
10 dabei zur Herstellung von nahtlosen Schlauchhüllen durch eine Ringdüse extrudiert. Die einzelnen Verfahrensschritte entsprechen weitgehend dem Verfahren gemäß der zuvor angeführten EP-A 0 899 076.

Das Protein ist bevorzugt ein natürliches globuläres Protein, insbesondere Casein  
15 (Milcheiweiß), Sojaprotein, Gluten (Weizenprotein), Zein (Maisprotein), Ardein (Erdnussprotein) oder Erbsenprotein. Prinzipiell geeignet ist jedes Protein, das zusammen mit der Cellulose in NMNO-Monohydrat löslich ist. Der Anteil des mindestens einen Proteins beträgt im Allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Schlauchhülle, d. h. das Gewicht der wasser- und  
20 glycerinfreien Schlauchhülle. Um die Wasserlöslichkeit des Proteins herabzusetzen oder aufzuheben, ist es zweckmäßig, das Protein vorher zu vernetzen. Das lässt sich beispielsweise erreichen durch Umsetzen des Proteins mit einem Aldehyd, mit Methylol, Epoxid und/oder Enzym. Die Begriffe "Aldehyd", "Methylol" usw. schließen dabei Verbindungen mit mehr als einer Carbaldehyd- bzw. Methylolgruppe ein.

25

So sind Dimethylolethylenharnstoff und Dialdehyde, insbesondere Glyoxal, Malonaldehyd, Succinaldehyd und Glutaraldehyd, besonders geeignete Vernetzer. Die Vernetzung erfolgt üblicherweise in Gegenwart von Lewis-Säuren; die Temperatur bei der Umsetzung beträgt allgemein von 0 bis 160 °C. Bei der Vernetzung reagieren nicht nur die freien Aminogruppen und die etwa vorhandenen Säureamidgruppen des Proteins, sondern auch die Iminogruppen der Peptidbindungen und Hydroxygruppen des Serins. Ein vernetzend wirkendes Enzym ist beispielsweise Transglutaminase. Der Anteil an Vernetzer(n) ist  
30

abhängig von dessen Art. Allgemein beträgt er 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Proteins.

Eine Vernetzung kann auch nachträglich erfolgen. Beispielsweise kann in der letzten Kufe zusammen mit dem sekundären Weichmacher - das ist allgemein Glycerin - ein toxikologisch unbedenkliches Vernetzungsmittel auf die Schlauchhülle aufgebracht werden. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Citral, Tannin, Zuckerdialdehyd, Dialdehyd-Stärke, Karamel und epoxidiertes Leinöl. Die Auftragsmenge wird so gesteuert, dass die Schlauchhülle anschließend etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihr Trockengewicht, an Vernetzungsmittel enthält. Die eigentliche Vernetzung erfolgt dann beim nachfolgenden Trocknen und beim Lagern der Schlauchhülle.

Die Füllstoffe sollen sich in der NMMO-Spinnlösung möglichst wenig lösen. In NMNO unlösliche Füllstoffe können bereits der Maische hinzugefügt werden, bevor Wasser unter verminderter Druck abdestilliert wird. Füllstoffe, die eine gewisse Löslichkeit in NMNO aufweisen, werden zweckmäßig erst unmittelbar vor der Extrusion mit der Spinnlösung vermischt. Falls erforderlich, kann die Löslichkeit der Füllstoffe in NMNO-Monohydrat durch Vorvernetzung reduziert werden. Wie die Proteine unterbrechen die Füllstoffe die Struktur der Cellulose. Die Dehnbarkeit in Querrichtung wird z. T. erheblich erhöht und die Festigkeit (Reißkraft, Platzdruck) reduziert. Besonders geeignete organische Füllstoffe sind Kleie, insbesondere Weizenkleie, gemahlene Naturfasern, insbesondere gemahlene Flachs-, Hanf- oder Baumwollfasern, Baumwoll-Linters, Chitosan, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl, oder mikrokristalline Cellulose. Anstelle der organischen Füllstoffe oder zusätzlich dazu können auch feinteilige anorganische Füllstoffe zum Einsatz kommen. Beispiele dafür sind gemahlenes Calciumcarbonat oder pulverförmiges SiO<sub>2</sub>. Der Anteil an Füllstoff(en) beträgt allgemein 3 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Schlauchhülle.

Um gut kaubar zu sein, darf die Schlauchhülle nur gering nassfest und auch nicht sehr zäh sein. Durch den Zusatz von hydrophilen Additiven lässt sich die Kaubarkeit noch weiter verbessern. Die hydrophilen Additive sind in der NMNO-Spinnlösung ebenfalls löslich. Besonders geeignet sind Homopolysaccharide und Derivate davon (insbesondere Ester und

-4-

Ether), wie Stärke, Stärkeacetat, Chitin, Chitosan oder Pektin; Heteropolysaccharide und Derivate davon, wie Carrageenan, Xanthan, Alginäure und Alginate; schließlich auch toxikologisch unbedenkliche synthetische Polymere oder Copolymere, wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder Polyethylenoxide. Der Anteil der hydrophilen Additive beträgt allgemein etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlauchhülle.

Noch weiter modifiziert werden kann die Schlauchhülle mit Hilfe von primären Weichmachern oder Gleitmitteln. Das sind beispielsweise Triglyceride, Wachse, wie Schellack, Kohlenwasserstoffe, wie essbare Naturkautschuke, oder Paraffine.

Zweckmäßig enthält die Schlauchhülle auch noch einen sekundären Weichmacher, insbesondere Glycerin. Der sekundäre Weichmacher wird, wie allgemein üblich, in einer Weichmacherkupe unmittelbar vor dem Trocknen der Schlauchhülle zugesetzt.

15

Aus der DE 44 21 482 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung orientierter Cellulosefolien durch Verspinnen von in Aminoxiden gelöster nicht-derivatisierter Cellulose über eine Ringdüse in ein Fällungsbad bekannt. Hierbei wird die Celluloselösung über die Ringdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in das Fällungsbad extrudiert, wobei ein Aufblasen des Folienschlauchs mit einem Treibgas, insbesondere mit Luft, erfolgt. Die Cellulosefolie kann als biologisch abbaubares und kompostierbares Material mit weitem Einsatzbereich beispielsweise als Verpackungsmaterial wie Verpackungsfolien, Beutel oder Wursthüllen eingesetzt werden.

25

In der EP-B 0 662 283 ist ein Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmittelhüllen aus nicht-derivatisierter Cellulose beschrieben. Hierbei wird eine Lösung, die nicht-derivatierte Cellulose, teriares Amin-N-oxid und Wasser enthält, bei einer Temperatur von weniger als 116 °C durch einen Gießspalt nach unten extrudiert, um einen extrudierten Schlauch zu bilden, der vor dem Eintritt in ein Wasserbad durch einen Luftabschnitt geführt ist. Im Wasserbad wird die Cellulose verfestigt und Aminoxid von dem extrudierten Schlauch entfernt. Der extrudierte Schlauch tritt als nasser Schlauch aus dem

30

-5-

Wasserbad aus, wird aufgebläht und getrocknet, um einen Celluloseschlauch zu bilden. Bei dem tertiären Amin-N-oxid handelt es sich um N-Methyl-Morpholin-N-oxid.

Aufgabe der Erfindung ist es, die wasserhaltige Schlauchhülle nach dem Austritt aus den Waschzonen und der Plastifizierungszone vor der Endtrocknung ausreichend zu stabilisieren, um die Schlauchfestigkeit zu erhöhen, die Kaliberkonstanz einzuhalten und den Verlauf der Druck-Dehnungskurve flacher zu gestalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art in der Weise gelöst, dass der Celluloseschlauch durch Besprühen mit erwärmtem Wasser gereinigt wird, wobei er während des Besprühens schräg nach oben transportiert wird, danach wird der Schlauch durch zumindest zwei Waschstrecken und eine Plastifizierungsstrecke geleitet und nach dem Austritt aus der Plastifizierungsstrecke als nasser Schlauch in flachgelegtem Zustand vorgetrocknet, bevor er aufgeblasen auf seine Endfeuchte getrocknet wird. Dabei wird verfahrensgemäß der Cellulosschlauch auf eine Feuchte von 30 bis 70 % der Feuchte des nassen Schlauchs vorgetrocknet. Insbesondere wird der Celluloseschlauch auf eine Feuchte von 40 bis 60 % der Feuchte des nassen Schlauchs vorgetrocknet.

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird auf die Schlauchinnenseite des vorgetrockneten Schlauchs eine Imprägnierungslösung aufgebracht. Durch das Vortrocknen wird der Schlauch geschrumpft und seine Dehnfähigkeit verringert.

In Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durchläuft der Celluloseschlauch eine Vortrocknungszone zumindest zweimal, indem er an einem Ende der Vortrocknungszone um 180 ° umgelenkt wird.

Die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich aus den Patentansprüchen 7 bis 11.

Eine Vorrichtung zur Herstellung eines nahtlosen essbaren Celluloseschlauchs aus nicht-derivatisierter Cellulose, die aus einer Ringdüse extrudiert und durch eine Luftspalt in ein Wasserbad eingeleitet ist, in diesem umgelenkt und herausgeführt ist, über ein Förderband durch eine erste und zweite Waschstrecke hindurch in eine Plastifizierungsstrecke geführt

ist, zeichnet sich dadurch aus, dass der Celluloseschlauch von der Plastifizierungsstrecke in einen Vortrockner transportierbar ist, der einem Haupttrockner vorgeschaltet ist und dass der Vortrockner senkrecht oder waagerecht angeordnet ist. Zweckmäßigerweise hat der Vortrockner eine Länge von bis zu 12 m.

5

In Ausgestaltung der Vorrichtung ist nahe an einer Austrittsöffnung des Vortrockners eine Umlenkrolle angeordnet, über die der Celluloseschlauch nach dem Durchlaufen des Vortrockners umläuft und um 180 ° umgelenkt den Vortrockner ein weiteres Mal passiert und durch eine Eintrittsöffnung verlässt.

10

Weitere Ausgestaltungsmerkmale der Vorrichtung ergeben sich aus den Patentansprüchen 15 bis 21.

Mit der Erfindung wird der Vorteil erreicht, dass dem Schlauch nach dem Verlassen der Plastifizierungsstrecke, d. h. des Glycerinbades, durch die Vortrocknung der Großteil der im nicht aufgeblasenem, flachgelegtem Zustand des Schlauchs enthaltene Innenflüssigkeit entzogen wird. Dadurch kann das Schlauchmaterial in Querrichtung unbeeinflusst von Innenflüssigkeit schrumpfen, wodurch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Schlauchfestigkeit erhöht wird und darüber hinaus die Druck-Dehnungskurve abgeflacht wird, so dass das Schlauchmaterial gegenüber einem nicht vorgetrockneten Material einen bis zu 30 % höheren Platzdruck aufweist.

15

Die Vorrichtung nach der Erfindung wird an Hand der Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

20

Figur 1 ein schematisches Diagramm der Behandlungsstrecken eines Schlauches aus nicht-derivatisierter Cellulose,

25

Figur 2 in einem Ausschnitt der Fig. 1 eine Plastifizierungsstrecke, einen vertikalen Vortrockner und einen Haupttrockner, und

Figur 3 eine gegenüber Fig. 1 abgewandelte Ausführungsform, mit einem horizontalen Vortrockner und dem Haupttrockner.

Wie in Fig. 1 dargestellt, wird ein nahtloser essbarer Celluloseschlauch 2 aus nicht-  
5 derivatisierter Cellulose aus einer Ringdüse 3 extrudiert und durch einen Luftspalt in ein Wasserbad 4 eingeleitet. Der Celluloseschlauch 2 wird in dem Wasserbad nahe dem Boden umgelenkt und aus dem Wasserbad herausgeführt und über ein schräg nach oben geneigtes Förderband 1 durch eine erste Waschstrecke 9, die beispielsweise aus drei Waschkufen besteht und eine zweite Waschstrecke 11 aus zwei Waschkufen in eine Plastifizierungs-  
10 strecke 12 geführt. Oberhalb des Förderbandes 1 befindet sich eine Besprühvorrichtung 16 mit Sprühdüsen 17, durch die der Celluloseschlauch mit erwärmtem Wasser besprüht und gereinigt wird. Am oberen Ende des Förderbandes 1 befindet sich ein Quetsch- und Umlenkwalzenpaar 6, 8, durch das der Celluloseschlauch hindurchgeführt und schräg nach unten in Richtung der ersten Waschstrecke umgelenkt wird.

15 Nach dem Verlassen der Plastifizierungsstrecke 12, die aus einer Glycerinkufe besteht, die eine Mischung aus Wasser und Glycerin enthält, wird der flachgelegte Celluloseschlauch ohne Abquetschen um 90 ° nach oben umgelenkt. Die an seiner Außenseite anhaftende Flüssigkeit kann durch geeignete Abstreifer, die nicht gezeigt sind, zurückgehalten bzw.  
20 abgestreift werden. Als raumsparend und effizient hat sich eine senkrechte Anordnung eines Vortrockners 13 erwiesen. Der Vortrockner besteht aus einem Trockenrohr, an dessen oberem Ende eine Umlenkrolle 14 angebracht ist, um die der Celluloseschlauch 2 um 180 ° umgelenkt vertikal nach unten durch den Vortrockner 13 geführt wird, d. h. ein weiteres Mal den Vortrockner 13 durchläuft. Bei dem Trockenrohr handelt es sich um ein  
25 isoliertes Rohr, dem durch Wärmetauscher erhitzte Luft in genau dosierter Menge und konstanter Temperatur von bis zu 130 °C zugeführt wird. Die vertikale Anordnung des Vortrockners 13 ergibt einen natürlichen Rückfluß der im Schlauchinneren des Celluloseschlauchs 2 vorhandenen Lösung, wobei die zu entfernende Flüssigkeitsmenge gleichmäßig über den Schlauchumfang verteilt ist. Durch die vertikale Anordnung der Vortrockners 13 wird der Platzbedarf innerhalb der Produktionsanlage so gering wie nur möglich gehalten. Der Vortrockner 13 kann bei horizontaler Ausführung eine Länge von  
30 bis zu 12 m haben. Die Umlenkrolle 14 ist nahe an einer oberen Austrittsöffnung 23 des

Vortrockners angeordnet. Nachdem der Celluloseschlauch 2 durch die Umlenkrolle 14 um 180 ° umgelenkt ist und den Vortrockner 13 ein zweites Mal passiert hat, tritt er durch eine untere Eintrittsöffnung 24 aus und läuft durch ein Rollenpaar 15 hindurch. Eine der Rollen des Rollenpaars 15 lenkt den Celluloseschlauch um etwas mehr als 90 ° in Richtung eines horizontal angeordneten Haupttrockners 19 um. An einer durch den Pfeil 26 markierten Stelle kann in das Innere des Celluloseschlauchs 2 vor dessen Eintritt in den Haupttrockner 19 eine Imprägnierung eingebracht werden. Zu diesem Zweck wird der Transport des vorgetrockneten Celluloseschlauchs von Zeit zu Zeit unterbrochen, um die Imprägnierungslösung in den Schlauch einzubringen. Durch die Imprägnierung können unterschiedliche Zusatzeffekte erzielt werden, wie eine bessere Bräthaftung oder alternativ eine leichtere Schälbarkeit der Schlauchhülle von dem Wurstbrät, eine Vorräucherung der Schlauchhülle durch ein Flüssigraucharoma und eine Hydrophobierung der Schlauchhülle, um die Wasseraufnahme während des Füllprozesses mit dem Wurstbrät zu verzögern. Durch die Vortrocknung mit teilweise erfolgtem Wasserentzug ist die Aufnahmefähigkeit des Schlauches für die Imprägnierlösung bzw. -flüssigkeit größer als ohne Vortrocknung. Der geringe Wasseranteil im Schlauch bewirkt, dass die Konzentration der Imprägnierungslösung länger konstant bleibt, so dass Unterbrechungen des Schlauchtransportes zur Korrektur der Imprägnierung selten werden. Darüber hinaus wird durch die Vortrocknung in flachgelegtem Zustand des Schlauches vermieden, dass bereits nach dem Austritt des Schlauches aus der Plastifizierungsstrecke eine Unterbrechung des Schlauchtransportes vorgenommen werden muss, um die Flüssigkeit im Inneren des Schlauchs zu entfernen. Dadurch wird der Arbeitsaufwand und auch der Abfall an Schlauchmaterial, da der Schlauch bei jeder Unterbrechung durchschnitten werden muss, verringert. Des weiteren sammelt sich durch die Vortrocknung kein Flüssigkeit vor einem Quetschwalzenpaar 21 des Haupttrockners 19 an. Ohne Vortrocknung kommt es üblicherweise zu einer derartigen Flüssigkeitsansammlung, so dass der kontinuierliche Transport des Schlauchs gestoppt werden muss, um die Flüssigkeitsansammlung durch Öffnen des Schlauchs zu entfernen. Der im Vortrockner 13 in Bezug auf seinen Querschnitt leicht geschrumpfte Schlauch 2 besitzt eine geringere Dehnung als vor dem Vortrocknen. Das führt dazu, dass beim Aufblasen des flachgelegten Schlauchs, was von dem Ende des Haupttrockners her während des Haupttrocknungsvorganges geschieht, keine so starke Deformation des Schlauchstückes, das direkt hinter dem Quetschwalzenpaar 21 nach dem Eintritt in den

-9-

Haupttrockner sich befindet, erfolgt. Dadurch wird ein kurzfristiges Überkaliber des aufgeblasenen Schlauchs 20 vermieden. Da durch die Vortrocknung die Dehnbarkeit des aufgeblasenen Schlauchs 20 im Haupttrockner 19 insgesamt geringer ist als ohne Vortrocknung, kann zum Aufblasen des Schlauchs ein höherer Luftdruck angewendet werden, da die Gesamtstabilität des Schlauchs durch die Vortrocknung gesteigert wurde. Der Platzdruck des vorgetrockneten Schlauchs ist um bis zu 30 % höher als der eines nicht vorgetrockneten Schlauchs. Durch den höheren Luftdruck erfolgt eine stärkere Ausreckung des Schlauchs 20 in Querrichtung und damit eine Abflachung seiner Dehnkurve, so dass beim Füllen des Schlauchs mit Wurstbrät ein sehr konstantes Kaliber eingehalten werden kann. Der Haupttrockner 19 enthält tangential und radial ausgerichtete Luftpüsen, deren Luftstrahlen den aufgeblasenen Celluloseschlauch 20 während des Trocknungsvorgangs in Schweben halten.

In dem Vortrockner 13 wird erhitzte Luft auf den flachgelegten Celluloseschlauch 2 eingeblasen. Die eingeblasene Luft ist auf eine Temperatur bis zu 130 °C erhitzt. Im Haupttrockner 19 wird der flachgelegte Celluloseschlauch 2 zwischen den beiden Quetschwalzenpaaren 21, 22 zu dem rohrförmigen Celluloseschlauch 20 mit erhitzter Luft aufgeblasen. Der rohrförmige Celluloseschlauch 20 wird im aufgeblasenen Zustand auf seine Endfeuchte von bis zu 10 % der Feuchte des nassen Celluloseschlauchs getrocknet und auf sein Endkaliber geschrumpft.

In Fig. 3 ist eine weitere Ausführungsform der Vorrichtung gezeigt, bei der der Vortrockner 13 horizontal angeordnet ist. Der aus der Plastifizierungsstrecke 12 austretende Celluloseschlauch 2 wird horizontal umgelenkt und in den Vortrockner 13 eingeführt. Am rechten Ende des Vortrockners 13 befindet sich die Umlenkrolle 14, um die der Celluloseschlauch 2 um 180 ° umgelenkt wird und ein zweites Mal den Vortrockner 13 passiert und am linken Ende horizontal austritt. Danach wird der Celluloseschlauch 2 um zwei Rollen um 180 ° umgelenkt und gelangt zu einer weiteren Umlenkrolle, um die er um 90 ° umgelenkt vertikal nach oben durch den Haupttrockner 19 hindurchgeführt wird. Im Haupttrockner 19 befinden sich zwei Quetschwalzenpaare 21 und 22, zwischen denen der Celluloseschlauch zu dem rohrförmigen Celluloseschlauch 20 mittels Luft aufgeblasen wird.

-10-

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiele näher erläutert.

### **Beispiel 1**

5 Ein nach dem voranstehend beschriebenen NMMO-Verfahren hergestellter essbarer Celluloseschlauch aus nicht-derivatisierter Cellulose wird nach dem Reinigungsprozess durch ein Bad mit wässriger Glycerinlösung geführt. Die Konzentration der Glycerinlösung und die Durchlaufzeit des Celluloseschlauchs durch das Glycerinbad sind so bemessen, dass der Glyceringehalt im Celluloseschlauch 20 nach der Endtrocknung bis zu 18 %  
10 beträgt.

Nach dem Glycerinbad wird der Celluloseschlauch 2 in den senkrecht angeordneten Vortrockner 13 umgelenkt. Die Länge des Vortrockners 13 beträgt bis zu 10 m. Die Temperatur der eingeblasenen Luft im Vortrockner wird auf 120 °C eingeregelt. Die Länge  
15 des Vortrockners 13 und die Transportgeschwindigkeit des Celluloseschlauchs 2 sind so aufeinander abgestimmt, dass die Feuchte des Celluloseschlauchs 2 am Austritt 24 des Vortrockners 13 50 %, bezogen auf den nassen Celluloseschlauch, beträgt. Danach wird  
20 der vorgetrocknete Celluloseschlauch 2 dem Hauptrockner 19 zugeführt und dort zwischen den zwei Quetschwalzenpaaren 21, 22 in aufgeblasenem Zustand mit Heißluft auf eine Endfeuchte von bis zu 10 %, wiederum bezogen auf den nassen Celluloseschlauch, gebracht wird. Durch den Luftdruck im Schlauchinneren, wenn sich der aufgeblasene Celluloseschlauch 20 im Hauptrockner 19 befindet, wird das Endkaliber des Celluloseschlauchs 20 festgelegt. Der Platzdruck und der Dehnungsverlauf des Schlauch-  
25 materials werden kontrolliert und dienen der internen Herstellungskontrolle nach DIN ISO 9002. Da die Druck-Dehnungskurve des vorgetrockneten Schlauchs flacher ist als diejenige eines nassen Schlauchs, wird gegenüber einem nicht vorgetrockneten Schlauch ein um 30 % höherer Platzdruck erreicht.

### **Beispiel 2**

30 Ein wie im Anwendungsfall des Beispiels 1 hergestellter und vorgetrockneter Celluloseschlauch 2 wird vor dem Durchlauf durch das Einlaufquetschenwalzenpaar 21 des Hauptrockners 20 mit einer Innenimprägnierung ausgerüstet. Die Feuchte des vorgetrock-

neten Celluloseschlauchs 2 wird auf 60 %, bezogen auf den nassen Celluloseschlauch, eingestellt. Der Imprägnierungswirkstoff wird in einer wässrigen Lösung in das Innere des Celluloseschlauchs eingefüllt, wobei die Imprägnierungslösung wesentlich gleichmäßiger auf die Innenseite des Celluloseschlauchs aufgezogen wird als bei einem nicht vorgetrockneten Celluloseschlauch. Darauf hinaus bleibt die Konzentration der im Celluloseschlauch vorhandenen Imprägnierungslösung wesentlich länger konstant, als dies ohne Vortrocknung der Fall wäre. Dies führt zu längeren Schlauch-stücken bzw. Schlauchabschnitten ohne Nachfüll-Unterbrechungen des Schlauchtransportes und damit zu geringem Arbeitsaufwand und weniger Abfall an Schlauchmaterial.

5

10

### Beispiel 3

15

Es wird ein gemäß Beispiel 1 hergestellter und vorgetrockneter Celluloseschlauch 2 mit einer wässrigen Lösung imprägniert, die 2 Gew.-% eines Distearyl-Diketens enthält. Diese Präparation führt zu einer verzögerten Wasseraufnahme während des späteren Füllprozesses mit Wurstbrät und zu einer verbesserten Kaliberkonstanz des Celluloseschlauchs 20.

20

Die wässrige Imprägnierlösung mit 2 Gew.-% eines Distearyl-Diketens findet allgemeine Anwendung bei der Imprägnierung von Celluloseschläuchen und ist weder auf das Beispiel 3 noch auf die Beispiele 1 und 2 beschränkt.

-----

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines nahtlosen essbaren Celluloseschlauchs aus nicht derivatisierter Cellulose, bei dem eine Lösung der nicht derivatisierten Cellulose in tertiärem Amin-N-oxid, von Zusätzen und Wasser aus einer Ringdüse als Schlauch extrudiert und nach unten durch einen Luftspalt in ein Wasserbad geführt wird, um die Cellulose sowie die Zusätze zu verfestigen und Amin-N-oxid aus der Cellulose austreten zu lassen, desweiteren der Celluloseschlauch aus dem Wasserbad herausgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch durch Besprühen mit erwärmten Wasser gereinigt wird, wobei er während des Besprühens schräg nach oben transportiert wird, danach der Schlauch durch zumindest zwei Waschstrecken und eine Plastifizierungsstrecke geleitet und nach dem Austritt aus der Plastifizierungsstrecke als nasser Schlauch in flachgelegtem Zustand vorgetrocknet wird, bevor er aufgeblasen auf seine Endfeuchte getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch auf eine Feuchte von 30 bis 70 % der Feuchte des nassen Schlauchs vorgetrocknet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch auf eine Feuchte von 40 bis 60 % der Feuchte des nassen Schlauchs vorgetrocknet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Schlauchinnenseite des vorgetrockneten Schlauchs eine Imprägnierungslösung aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlauch durch das Vortrocknen geschrumpft und seine Dehnfähigkeit verringert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch eine Vortrocknungszone zweimal durchläuft, indem er an einem Ende der Vortrocknungszone um 180 ° umgelenkt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch die Vortrocknungszone senkrecht durchläuft.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch die Vortrocknungszone waagerecht durchläuft.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vortrocknung in einer Vortrocknungszone mit einer Länge von bis zu 12 m stattfindet und dass mit Luft, die bis zu 130 °C heiß ist, vorgetrocknet wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Laufgeschwindigkeit des Celluloseschlauchs, die Länge der Vortrocknungszone und die Temperatur der Luft derart aufeinander eingestellt werden, dass die Feuchte des vorgetrockneten Celluloseschlauchs beim Austritt aus der Vortrocknungszone 40 bis 60 % der Feuchte des nassen Celluloseschlauchs beträgt.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der vorgetrocknete Celluloseschlauch in aufgeblasenem Zustand zwischen zwei Quetschwalzenpaaren mit Heißluft auf eine Endfeuchte von bis zu 10 % der Feuchte des nassen Celluloseschlauchs getrocknet wird.
- 25 12. Vorrichtung zur Herstellung eines nahtlosen essbaren Celluloseschlauchs (2) aus nicht derivatisierter Cellulose, der aus einer Ringdüse (3) extrudiert und durch einen Luftspalt in ein Wasserbad (4) eingeleitet ist, in diesem umgelenkt und herausgeführt ist, über ein Förderband (1) durch eine erste und zweite Waschstrecke (9, 11) hindurch in eine Plastifizierungsstrecke (12) geführt ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch (2) von der Plastifizierungsstrecke (12) in einen Vortrockner (13) transportierbar ist, der einem Haupttrockner (19)

vorgeschaltet ist, und dass der Vortrockner (13) senkrecht oder waagerecht angeordnet ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Vortrockner (13) 5 eine Länge von bis zu 12 m hat.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass nahe an einer Austrittsöffnung (23) des Vortrockners (13) eine Umlenkrolle (14) angeordnet ist, über die der Celluloseschlauch (2) nach dem Durchlaufen des Vortrockners (13) 10 umläuft und um 180° umgelenkt den Vortrockner (13) ein weiteres Mal passiert und durch eine Eintrittsöffnung (24) verlässt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Celluloseschlauch (2) 15 nach dem Austritt aus dem Vortrockner (13) zwischen einem Rollenpaar (15) hindurchgeführt ist und um eine der Rollen des Rollenpaars (15) in Richtung Haupttrockner (19) umgelenkt ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in den Vortrockner (13) 20 erhitzte Luft auf den flachgelegten Celluloseschlauch (2) einblasbar ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die eingeblasene Luft auf eine Temperatur bis zu 130 °C erhitzt ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in das Innere des Celluloseschlauchs (2) 25 vor dessen Eintritt in den Haupttrockner (19) eine Imprägnierung einbringbar ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Haupttrockner (19) 30 zwei Quetschwalzenpaare (21, 22) angeordnet sind, und dass der flachgelegte Celluloseschlauch (2) zwischen den beiden Quetschwalzenpaaren (21, 22) zu einem rohrförmigen Celluloseschlauch (20) mit erhitzter Luft aufblasbar ist.

-15-

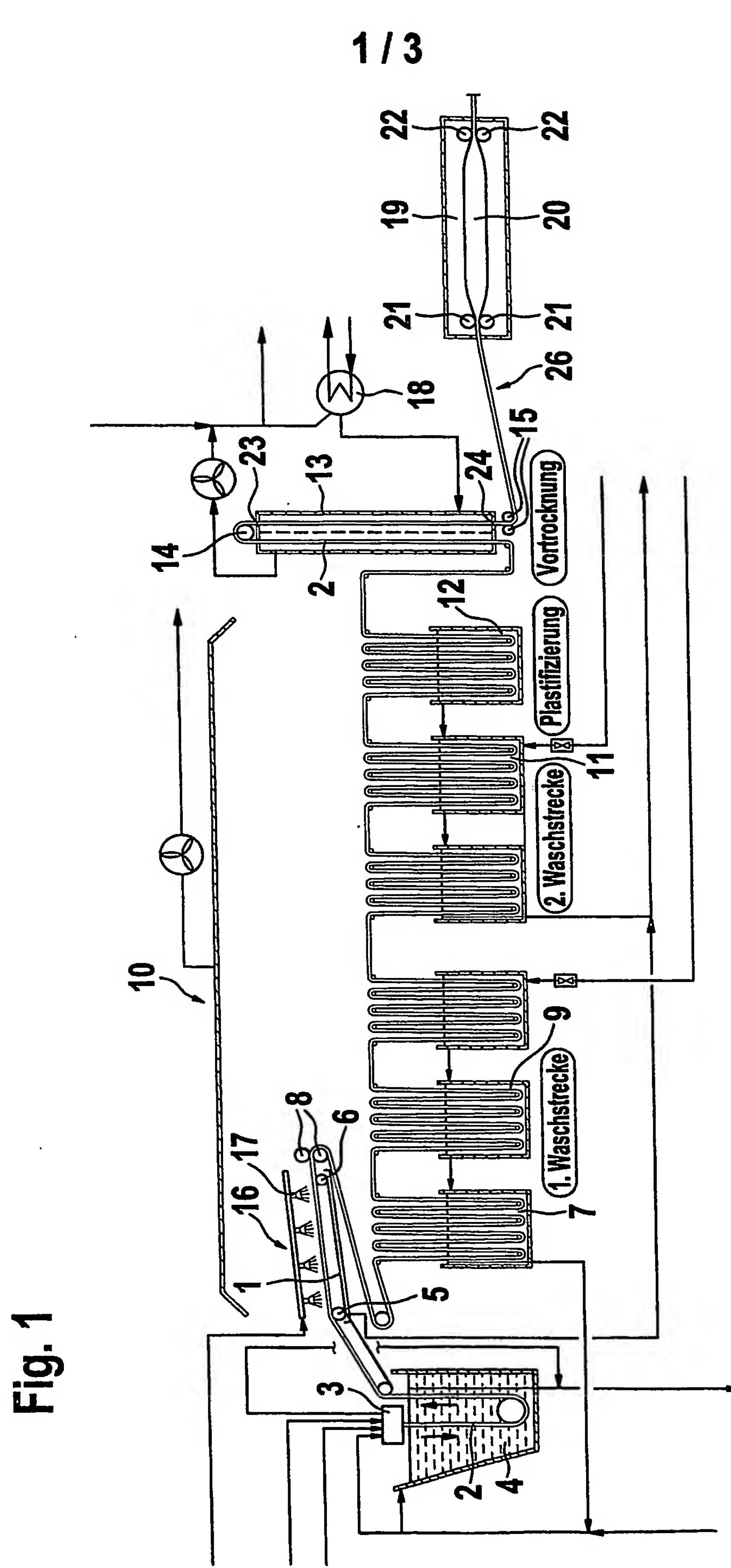
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der rohrförmige Celluloseschlauch (20) in aufgeblasenem Zustand auf seine Endfeuchte von bis zu 10 % der Feuchte des nassen Celluloseschlauchs (2) trockenbar und auf sein Endkaliber schrumpfbar ist.

5

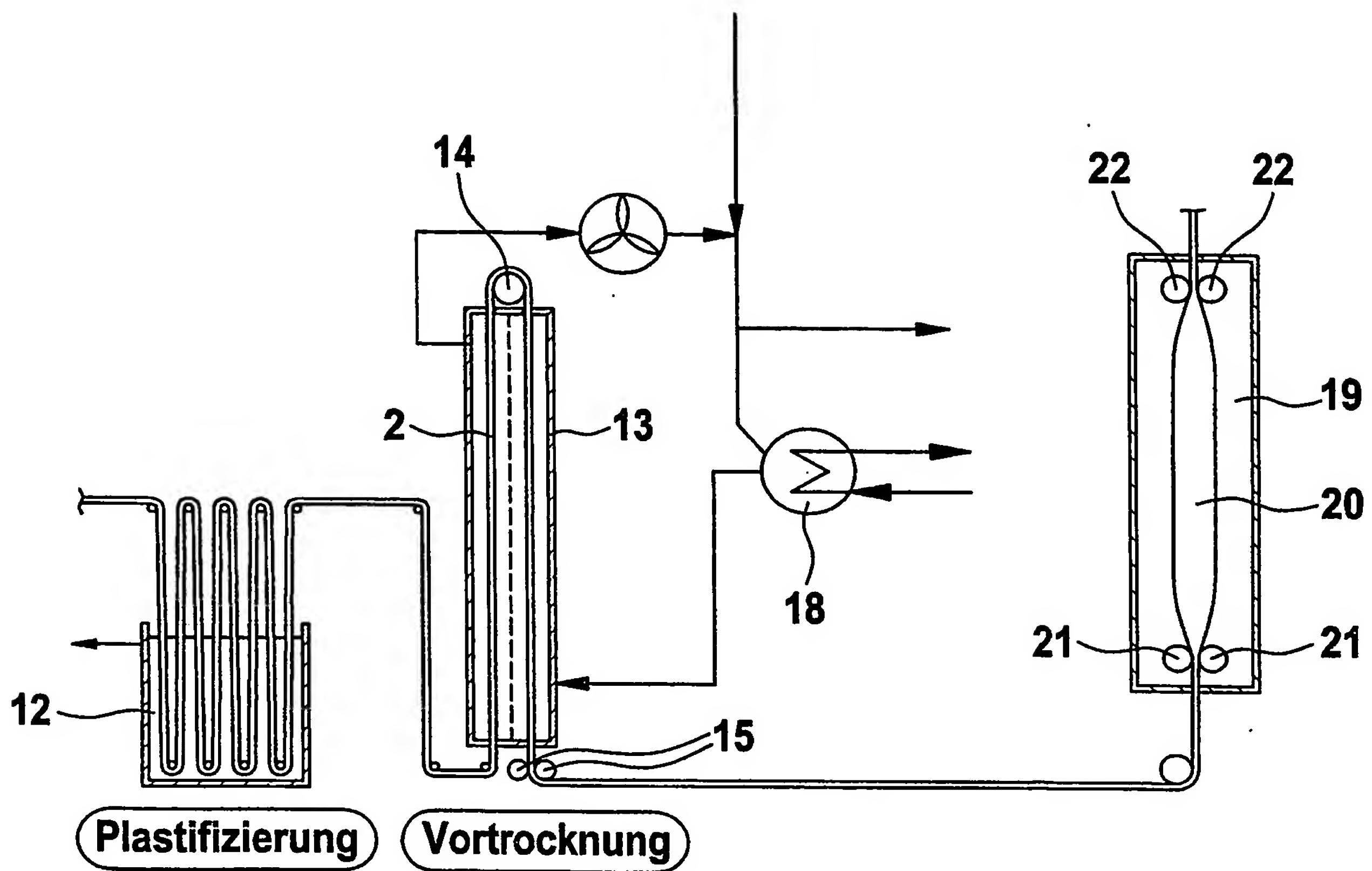
21. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Innere des Celluloseschlauchs (2) mit einer wässrigen Imprägnierlösung mit 2 Gew.-% eines Distearyl-Diketen imprägniert ist.

-----

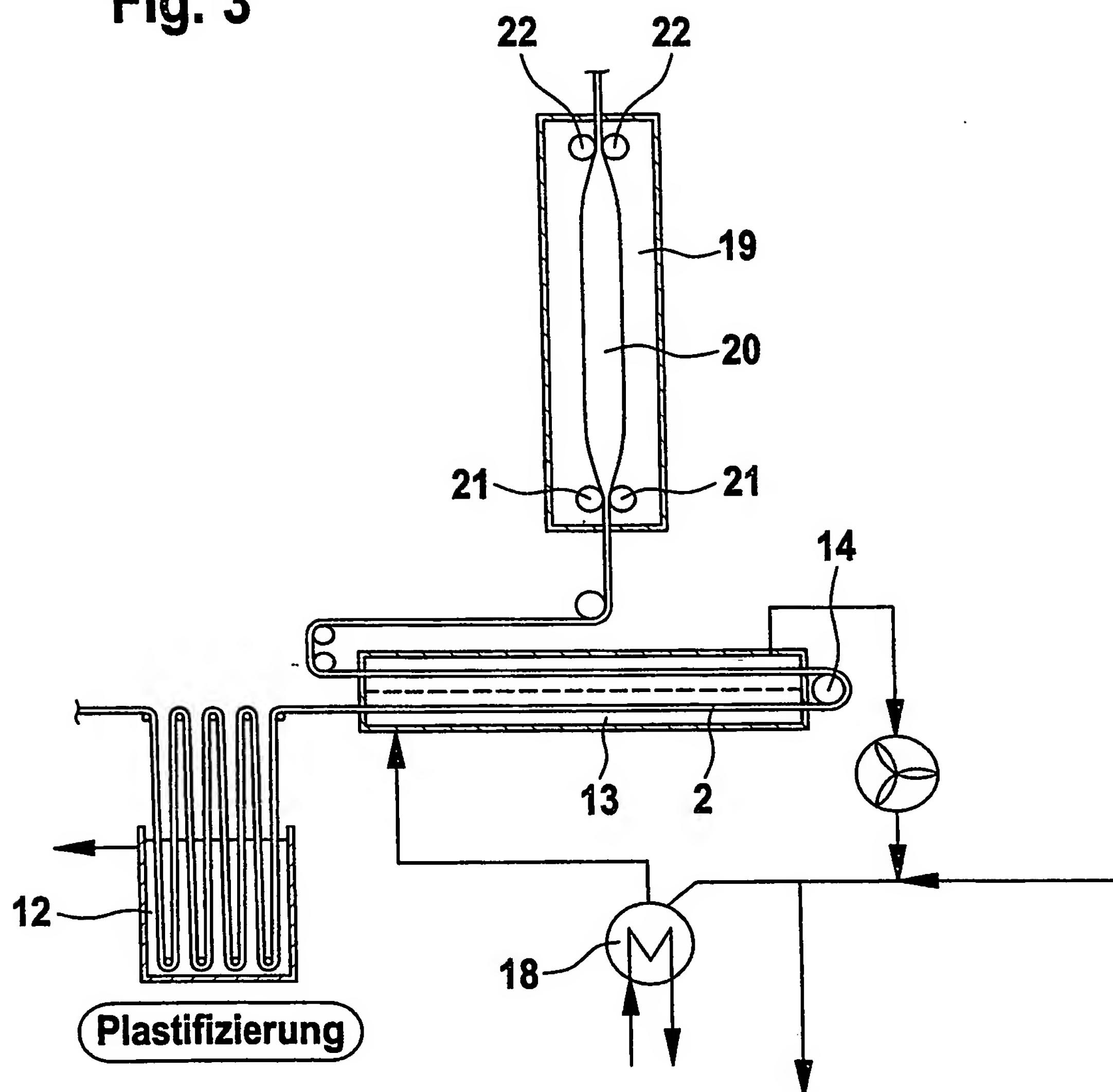
10



2 / 3

**Fig. 2**

3 / 3

**Fig. 3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/EP2004/007084

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A22C13/00 B29C47/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A22C B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 662 283 A (VISKASE CORP) 12 July 1995 (1995-07-12) paragraphs '0027! - '0053! abstract; figures 1,3 ----- EP 0 899 076 A (KALLE NALO GMBH & CO KG) 3 March 1999 (1999-03-03) cited in the application abstract; figures 1,2,4 paragraphs '0017! - '0031! ----- US 2 757 495 A (REICHEL FRANK H) 7 August 1956 (1956-08-07) abstract; figure 1 column 1, line 40 - column 6, line 46 ----- -/-	1-21
A		1-21
A		1-21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents:

- A• document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E• earlier document but published on or after the International filing date
- L• document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O• document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P• document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T• later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- &• document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 December 2004

Date of mailing of the International search report

14/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rojo Galindo, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: I Application No  
PCT/EP2004/007084

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 396 039 A (KLENK LUDWIG ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) abstract; figures 1,2,8 column 2, line 27 - column 22, line 12 ----- US 3 427 169 A (ROSE HENRY J ET AL) 11 February 1969 (1969-02-11) abstract; figures 1,2 column 1, line 41 - column 10, line 22 -----	1-21
A		1-21

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

 Intern: Application No  
 PCT/EP2004/007084

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0662283	A	12-07-1995	US AT DE DE EP ES US	5451364 A 194455 T 69425240 D1 69425240 T2 0662283 A2 2147772 T3 5658524 A		19-09-1995 15-07-2000 17-08-2000 25-01-2001 12-07-1995 01-10-2000 19-08-1997
EP 0899076	A	03-03-1999	DE AT DE EP ES US	19737113 A1 233163 T 59807289 D1 0899076 A1 2191232 T3 6033618 A		04-03-1999 15-03-2003 03-04-2003 03-03-1999 01-09-2003 07-03-2000
US 2757495	A	07-08-1956	FR	1053965 A		08-02-1954
US 4396039	A	02-08-1983	DE AT CA DE DK EP FI JP	3105718 A1 13243 T 1182330 A1 3170537 D1 526381 A 0058240 A1 813740 A ,B, 57138337 A		02-09-1982 15-06-1985 12-02-1985 20-06-1985 18-08-1982 25-08-1982 18-08-1982 26-08-1982
US 3427169	A	11-02-1969	NONE			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: **des Aktenzeichen**  
**PCT/EP2004/007084**

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
**IPK 7 A22C13/00 B29C47/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 A22C B29C**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal**

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 662 283 A (VISKASE CORP) 12. Juli 1995 (1995-07-12) Absätze '0027! - '0053! Zusammenfassung; Abbildungen 1,3	1-21
A	EP 0 899 076 A (KALLE NALO GMBH & CO KG) 3. März 1999 (1999-03-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen 1,2,4 Absätze '0017! - '0031!	1-21
A	US 2 757 495 A (REICHEL FRANK H) 7. August 1956 (1956-08-07) Zusammenfassung; Abbildung 1 Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 6, Zeile 46	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
<b>6. Dezember 2004</b>	<b>14/12/2004</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5813, Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Rojo Galindo, A</b>

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter  
ales Aktenzeichen  
**PCT/EP2004/007084****C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 396 039 A (KLENK LUDWIG ET AL) 2. August 1983 (1983-08-02) Zusammenfassung; Abbildungen 1,2,8 Spalte 2, Zeile 27 – Spalte 22, Zeile 12 -----	1-21
A	US 3 427 169 A (ROSE HENRY J ET AL) 11. Februar 1969 (1969-02-11) Zusammenfassung; Abbildungen 1,2 Spalte 1, Zeile 41 – Spalte 10, Zeile 22 -----	1-21

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internat

is Aktenzeichen

PCT/EP2004/007084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0662283	A	12-07-1995	US	5451364 A		19-09-1995
			AT	194455 T		15-07-2000
			DE	69425240 D1		17-08-2000
			DE	69425240 T2		25-01-2001
			EP	0662283 A2		12-07-1995
			ES	2147772 T3		01-10-2000
			US	5658524 A		19-08-1997
EP 0899076	A	03-03-1999	DE	19737113 A1		04-03-1999
			AT	233163 T		15-03-2003
			DE	59807289 D1		03-04-2003
			EP	0899076 A1		03-03-1999
			ES	2191232 T3		01-09-2003
			US	6033618 A		07-03-2000
US 2757495	A	07-08-1956	FR	1053965 A		08-02-1954
US 4396039	A	02-08-1983	DE	3105718 A1		02-09-1982
			AT	13243 T		15-06-1985
			CA	1182330 A1		12-02-1985
			DE	3170537 D1		20-06-1985
			DK	526381 A		18-08-1982
			EP	0058240 A1		25-08-1982
			FI	813740 A ,B,		18-08-1982
			JP	57138337 A		26-08-1982
US 3427169	A	11-02-1969	KEINE			